

51

Int. Cl.:

A 61 k

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

30 h - 13/01

10

11

21

22

44

# Auslegeschrift 1 289 620

Aktenzeichen: P 12 89 620.7-41 (P 1767244.5)

Anmeldetag: 14. Februar 1961

Auslegetag: 20. Februar 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Kosmetische, pharmazeutische oder schützende Mittel zur Aufbringung auf die Haut, sowie Salbengrundlagen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Kolmar Laboratories Inc., Port Jervis, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Willrath, Dr. Hans-Heinrich; Weber, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Dieter; Patentanwälte, 6200 Wiesbaden

72

Als Erfinder benannt:

Weitzel, Dr. Dr. Günther, 7400 Tübingen

66

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 906 371

DT AS 1 084 441

DT 1 289 620

BEST AVAILABLE COPY

Aus der deutschen Patentschrift 906 371 sind Hautschutzmittel bekannt, die praktisch gesättigte synthetische Wachse aus höheren einwertigen Alkoholen und höheren Fettsäuren enthalten, in denen mindestens eine der Komponenten eine verzweigte Kohlenstoffkette besitzt. Diese Wachse, die Monocarbonsäureester einwertiger Alkohole sind, dienen als festhaftendes, wasserabweisendes Hautschutzmittel.

Aus der deutschen Patentschrift 1 084 441 sind außerdem Hautschutzsalben mit einem Gehalt an methylverzweigten, langkettigen organischen Verbindungen bekannt, die bis zu etwa 10% an langkettigen aliphatischen Verbindungen, wie Alkoholen, Säuren und/oder Estern, enthalten, in denen eine oder mehrere seitenständige Methylgruppen im mittleren Bereich der Kohlenstoffkette der langkettigen aliphatischen Verbindungen angeordnet sind. Diese verzweigten langkettigen organischen Verbindungen dienen bekanntermaßen dazu, die Wasserdampfdurchlässigkeit von Hautschutzsalben zu erhöhen, um die Wasserdampfabgabe von der Hautoberfläche beim Aufbringen einer Salbe möglichst wenig zu behindern. Durch die in der Patentschrift aufgeführten verzweigten Alkohole, Säuren und Ester von Monocarbonsäuren mit einwertigen Alkoholen wird die Wasserdampfdurchlässigkeit von Salben und Salbengrundlagen zwar erhöht, doch war es wünschenswert, diesen Effekt noch weiter zu steigern. Das außerdem genannte Methylstearinsäuretriglycerid ist für den genannten Zweck nicht geeignet, da Glyceride zellvertraute Materialien sind und daher auf der Haut relativ schnell hydrolytisch gespalten werden und dabei übelriechende und die Haut reizende Carbonsäuren entstehen lassen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Mittel zur Aufbringung auf die Haut sowie Salbengrundlagen mit erhöhter Wasserdampfdurchlässigkeit zu finden, die sich auf der Haut nicht zersetzen und keine Hautreizung verursachen.

Die kosmetischen pharmazeutischen oder schützenden Mittel zur Aufbringung auf die Haut sowie Salbengrundlagen nach der Erfindung mit einem Gehalt an verzweigten aliphatischen Carbonsäureestern sind dadurch gekennzeichnet, daß die Ester solche von aliphatischen Monocarbonsäuren mit zweiwertigen aliphatischen Alkoholen sind, zwei Estergruppen pro Molekül besitzen und eine Gesamtkohlenstoffzahl von wenigstens 12 aufweisen.

Für den gewünschten Einfluß auf die Wasserdampfdurchlässigkeit ist es dabei von sekundärer Bedeutung, ob die verwendeten Ester gesättigt oder ungesättigt sind. Die Ester können aus geradkettigen oder verzweigten Alkoholen mit vorzugsweise 2 bis 16 Kohlenstoffatomen gewonnen worden sein. Die dabei benutzten Alkohole können primär oder sekundär sein, während die tertiären Alkohole sich weniger gut verestern lassen. Beispielsweise können solche für die Esterherstellung geeigneten zweiwertigen Alkohole aus den entsprechenden Dicarbonsäuren durch Reduktion der Dimethylester oder Diäthylester mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen worden sein. Beispiele geeigneter Alkohole sind: Propylenglykol, Butylenglykol, Trimethylenglykol, Dimethyläthylenglykol, Tetramethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexamethylenglykol bis Octadecamethylenglykol, wobei die alkoholischen Gruppen primär und/oder sekundär sein können. Die Alkohole können beispielsweise als Seitengruppen ein oder mehrere Methyl-, Äthyl-,

n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- oder Isobutylgruppen enthalten, wie beispielsweise 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol oder 2,5-Diäthyl-1,6-hexandiol.

Sind die zweiwertigen Alkohole mit verzweigten kettigen Monocarbonsäuren verestert, so sollen diese insgesamt mindestens 6 Kohlenstoffatome enthalten, wobei einfach oder mehrfach methylverzweigte Fettsäuren gut geeignet sind, wie beispielsweise 3-Methylpentansäure, 2,2-Dimethylhexansäure, 5-Methylnonansäure, Geraniumsäure, 3,7-Dimethyloctansäure oder Phytansäure. In gleicher Weise können aber auch Monocarbonsäuren mit größeren seitenständigen Alkylresten verwendet werden, wie Äthylhexansäure, n-Propyl- oder Isopropylpentansäure, 3,5-Diäthyldecansäure, 4,4-Diäthyllaurinsäure oder 2,8-Diisopropylpalmitinsäure.

Die erfindungsgemäßen Mittel oder Salbengrundlagen enthalten diese Ester in Mengen von 1 bis 50%, um die Wasserdampfdurchlässigkeit in ausreichendem Maße zu steigern.

Während verzweigte aliphatische Carbonsäureester mit nur einer Estergruppe pro Molekül die Wasserdampfdurchlässigkeit beispielsweise von Vaseline oder Gemischen von Lanolin und Vaseline nur um etwa 3 bis 16% steigern, erhält man mit den erfindungsgemäß vorhandenen Estern eine Steigerung der Wasserdampfdurchlässigkeit bei den gleichen Salbengrundlagen um mehr als 20%, wie beispielsweise um 25 bis 33%.

### Beispiel 1

Glykol-bis-(2,4-dimethylaurinat)

45,6 g 2,4-Dimethylaurinsäure (Kp. = 176 bis 178°C/10 mm Hg) wurden mit 70 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und das Säurechlorid destilliert.

Kp.<sub>10 mm Hg</sub> = 140 bis 145°C; Ausbeute 85% der Theorie.

5,6 g Glykol (Kp. = 198°C) wurden in 25 cm<sup>3</sup> Pyridin aufgenommen und zu dem Säurechlorid gegeben. Dann wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht, in Petroläther aufgenommen und mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Sodann wurde mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert, der Petroläther abgedampft und der Rückstand destilliert.

Kp.<sub>0,08 mm Hg</sub> = 199 bis 202°C; Verseifungszahl: berechnet 232,5, gefunden 231.

### Beispiel 2

Butandiol-(1,4)-bis-(2-äthylhexanat)

Wie im Beispiel 1 wurden 43,2 g  $\alpha$ -Äthylhexansäure in das entsprechende Säurechlorid übergeführt und sodann mit 13,5 g Butandiol (1,4) und 50 cm<sup>3</sup> Pyridin versetzt. Nach 1stündigem Kochen unter Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Der Ester wurde durch Destillation gereinigt.

Kp.<sub>10 mm</sub> = 198 bis 200°C; Verseifungszahl: berechnet 327,6, gefunden 329.

Zu einem Gemisch von 10 Teilen wasserfreier Vaseline, 50 Teilen Lanolin, 10 Teilen Paraffinöl und 20 Teilen Wasser wurden 10 Teile Butandiol-(1,4)-bis-(2-äthylhexanat) zugesetzt, das Gemisch wurde durch intensives mechanisches Rühren homogenisiert. Beim Auftragen auf die menschliche Haut wurde nach Einstellung des Wasserdampfgleichgewichtes innerhalb

von etwa 5 Minuten eine ebenso hohe Wasserdampf-  
abgabe festgestellt wie bei der unbedeckten Haut.

### Beispiel 3

#### 3-Äthylhexandiol-(1,6)-bis-octanat

Analog der Methode im Beispiel 1 wurden 57,7 g  
Octansäure in das entsprechende Säurechlorid über-  
geführt und mit 29,2 g 3-Äthylhexandiol-(1,6), 80 cm<sup>3</sup>  
Pyridin und 50 cm<sup>3</sup> Toluol vermischt. Nach 1stün- 10  
digem Kochen unter Rückfluß wurde das Reak-  
tionsgemisch wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Das  
Produkt wurde durch Destillation gereinigt.

Kp.<sub>1 mm Hg</sub> = 215 bis 219°C; Verseifungszahl: be-  
rechnet 281,5, gefunden 280.

#### Patentanspruch:

Kosmetische, pharmazeutische oder schützende  
Mittel zur Aufbringung auf die Haut sowie Salben-  
grundlagen mit einem Gehalt an verzweigten ali-  
phatischen Carbonsäureestern, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die Ester solche von ali-  
phatischen Monocarbonsäuren mit zweiwertigen  
aliphatischen Alkoholen sind, zwei Estergruppen  
pro Molekül besitzen und eine Gesamtkohlenstoff-  
zahl von wenigstens 12 aufweisen.

BEST AVAILABLE COPY